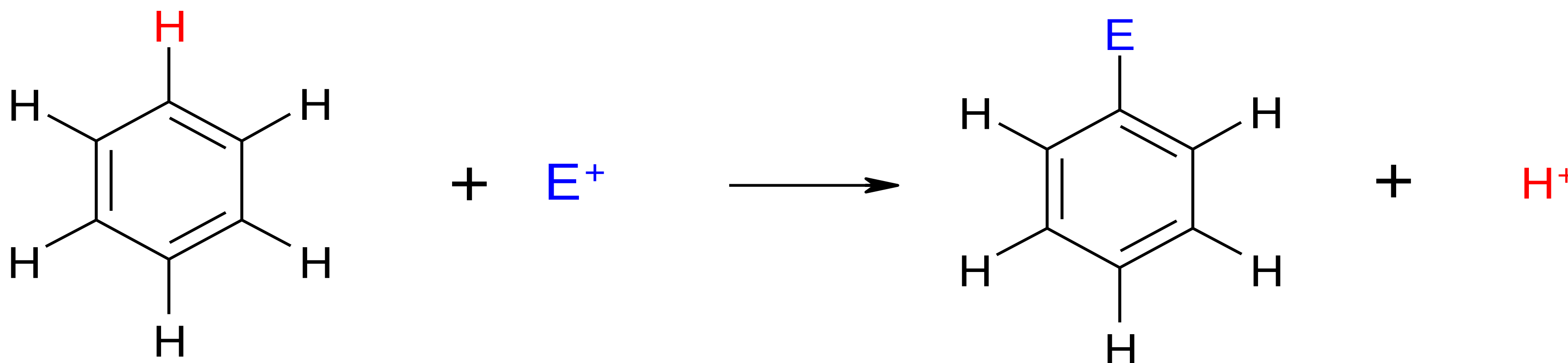
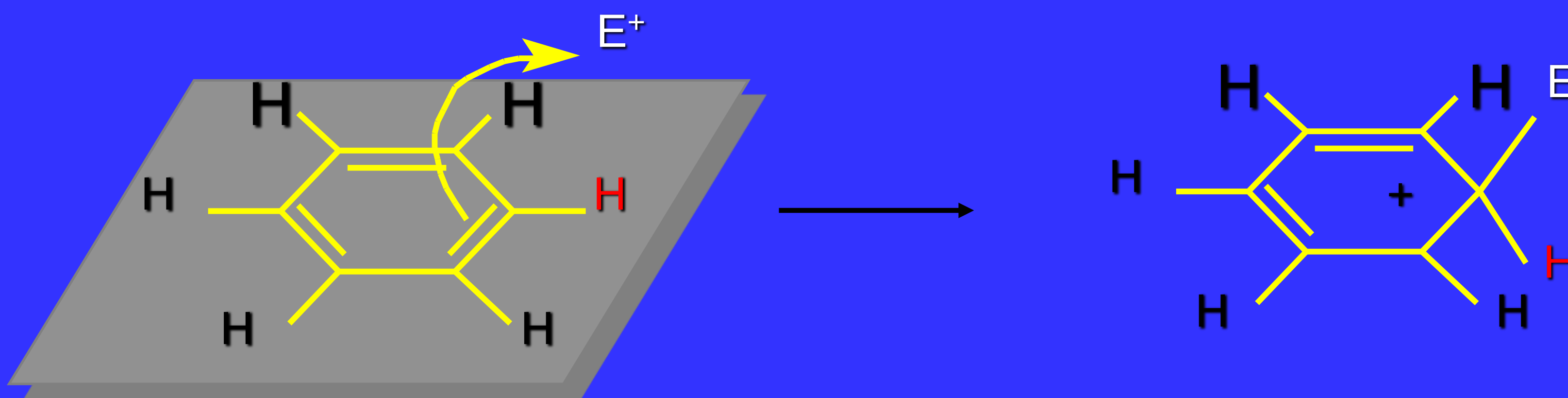
Unidad 2 (Parte 10)

Sustitución Electrofílica Aromática (SEA):

Reacción General:

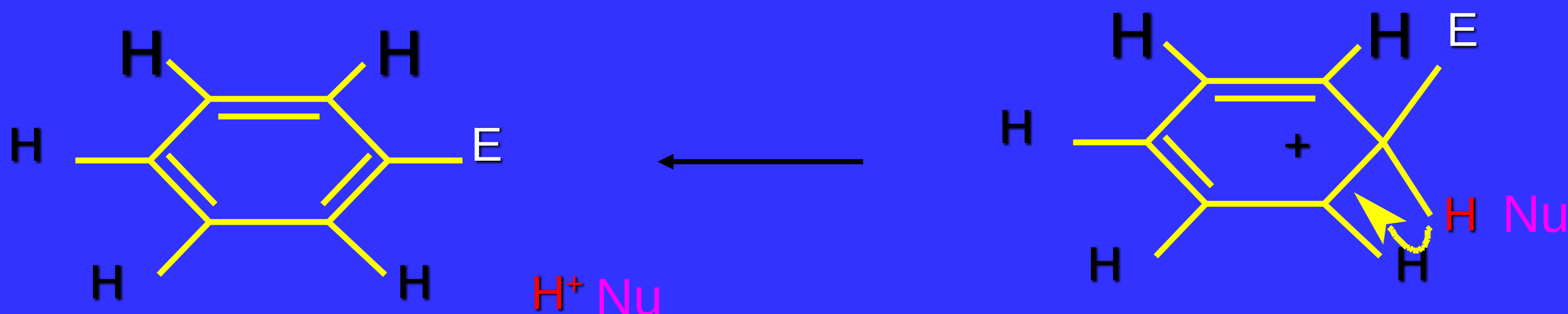


Etapa 1: Ataque al electrófilo por los electrones π del sistema aromático



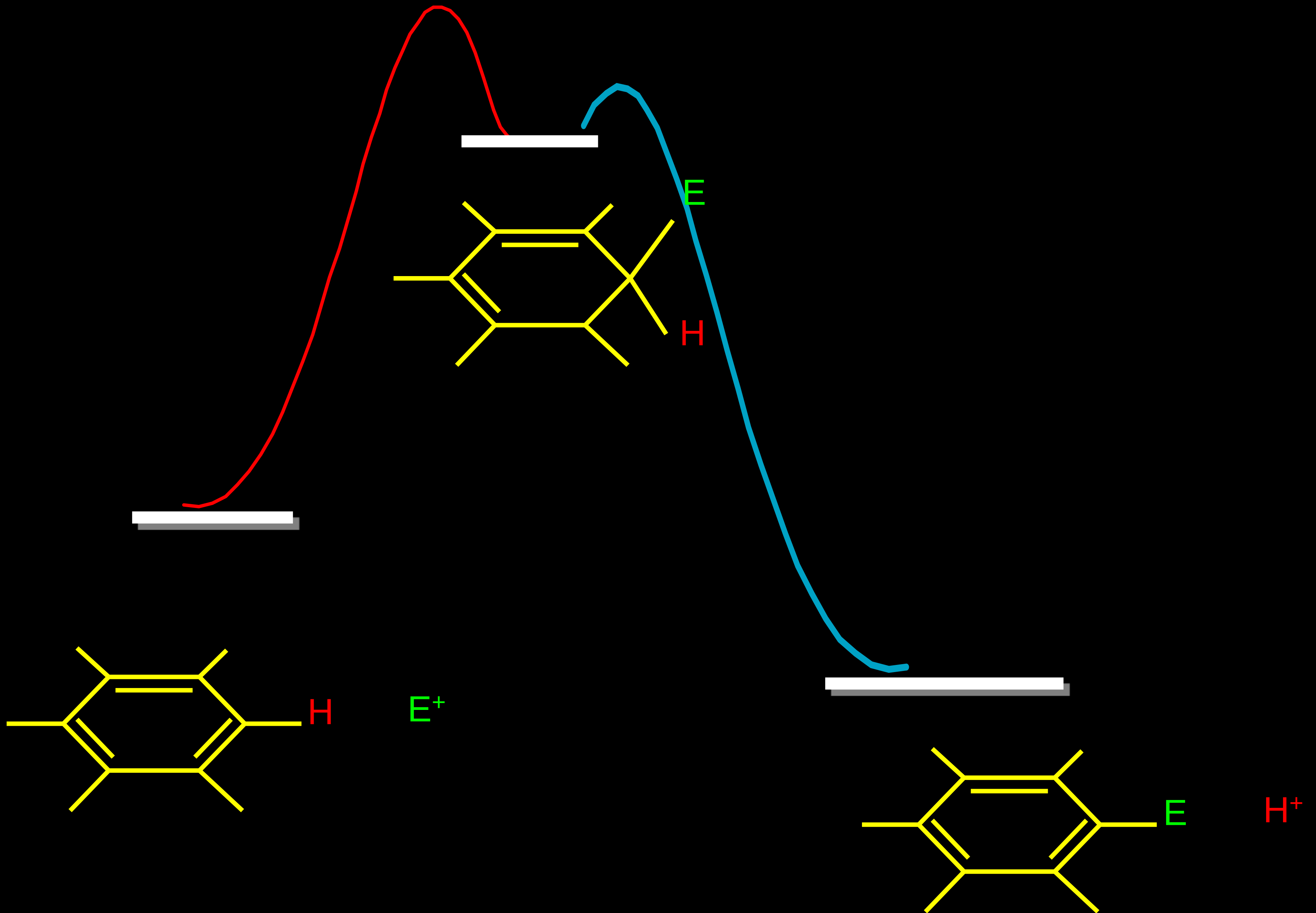
- Altamente endotérmica
- Se forma un carbocatión alílico pero no es aromático

Etapa 2: Perdida del protón del carbocatión intermediario.



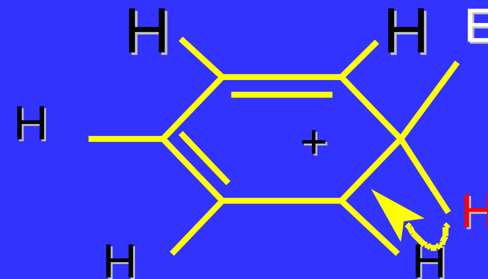
- Altamente exotérmica.
- Se restaura la aromaticidad del anillo.

Diagrama de energía de la reacción

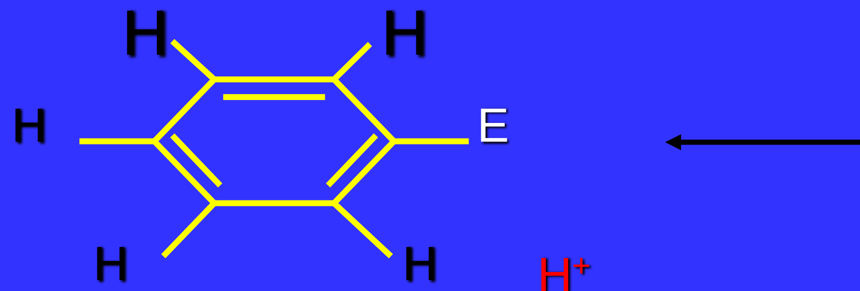


El mecanismo se puede resumir:

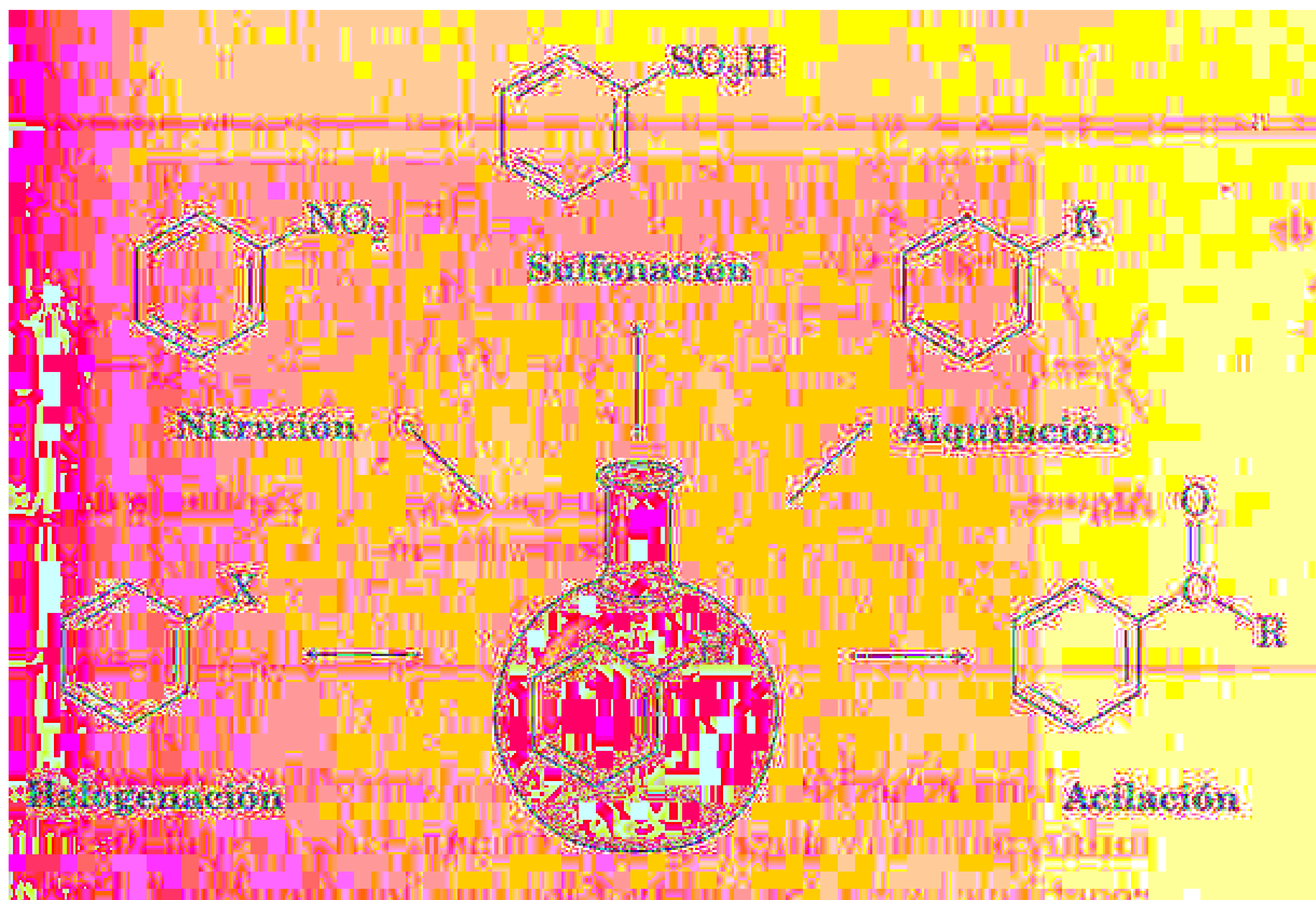
Primer paso ataque del aromático al electrófilo, perdida de aromaticidad causa una baja importante en la estabilidad, y este tipo de procesos necesitan mucha energía.



•Segundo paso extracción ó salida del hidrógeno y regeneración de la aromaticidad, es bastante exotérmica, pues se obtienen productos con alta estabilidad.

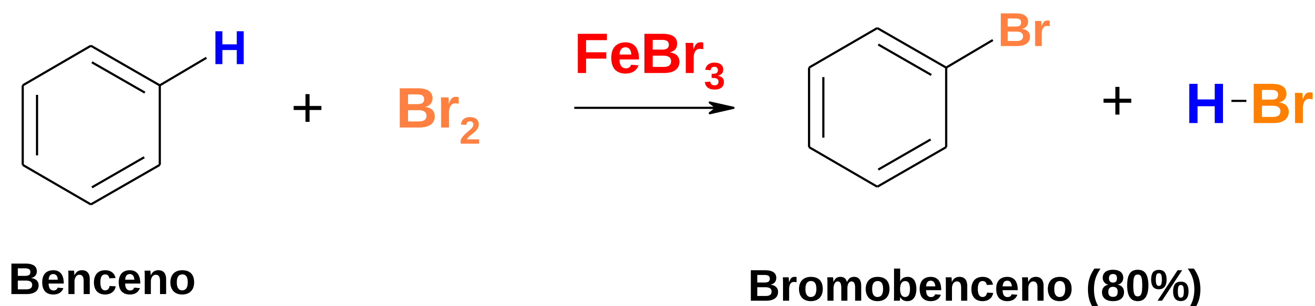


Reacciones SEA:



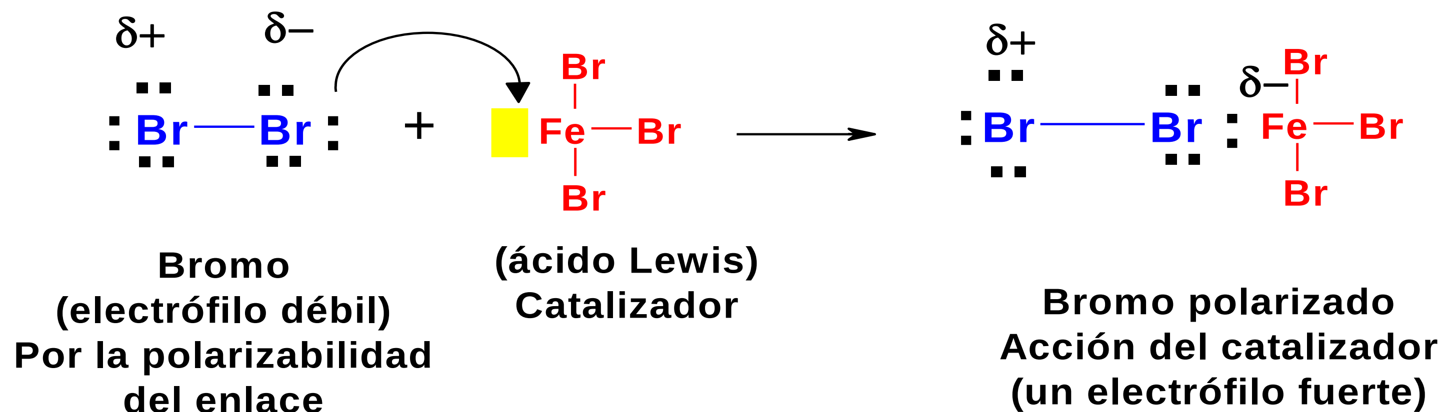
Bromación:

Reacción General



Benceno **Bromobenceno (80%)**

Activación del Bromo (formación del electrófilo):



Bromo (electrófilo débil) Por la polarizabilidad del enlace

(ácido Lewis) Catalizador

Bromo polarizado Acción del catalizador (un electrófilo fuerte)

Mecanismo detallado:

Un par de electrones del anillo de benceno ataca al Br_2 con el $FeBr_3$, con lo que se forma un enlace C-Br y queda un carbocatión intermediario no aromático. Esta reacción es lenta por la perdida de la aromaticidad

El carbocatión intermediario pierde un H^+ por la reacción con la base el $FeBr_4^-$ y los electrones que se quedan regeneran el doble enlace al atacar al carbocatión, devolviéndole nuevamente la aromaticidad al compuesto . Esta reacción es rápida por la formación de un compuesto superestable.

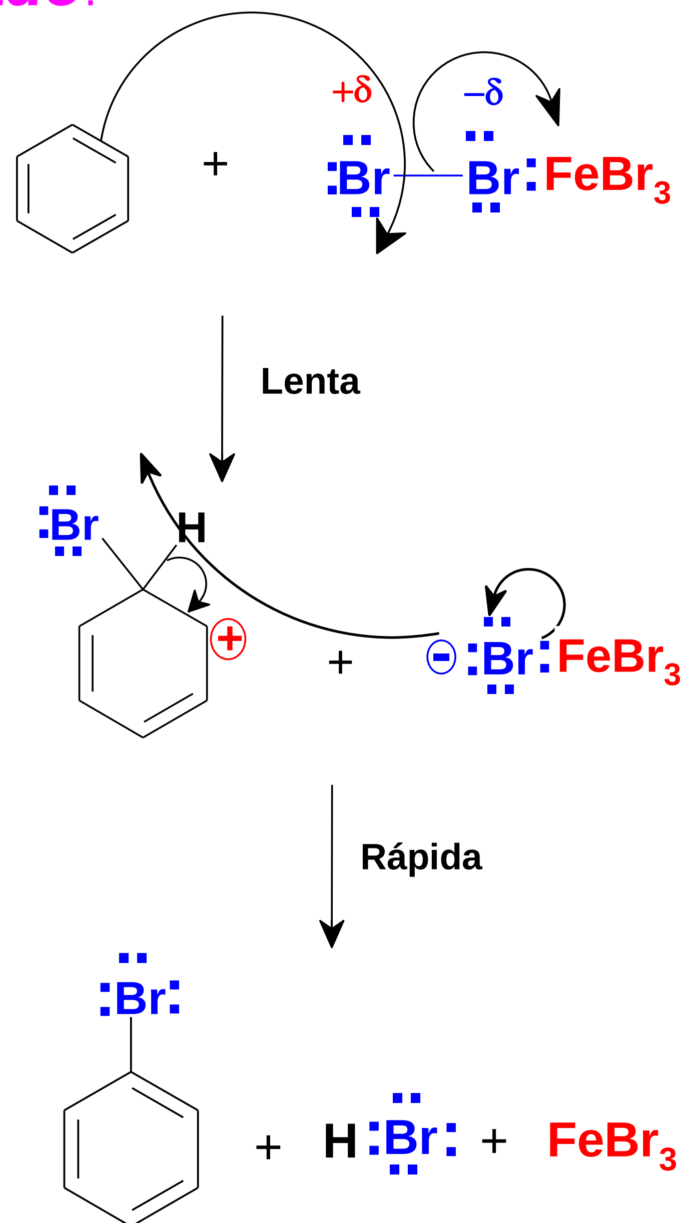
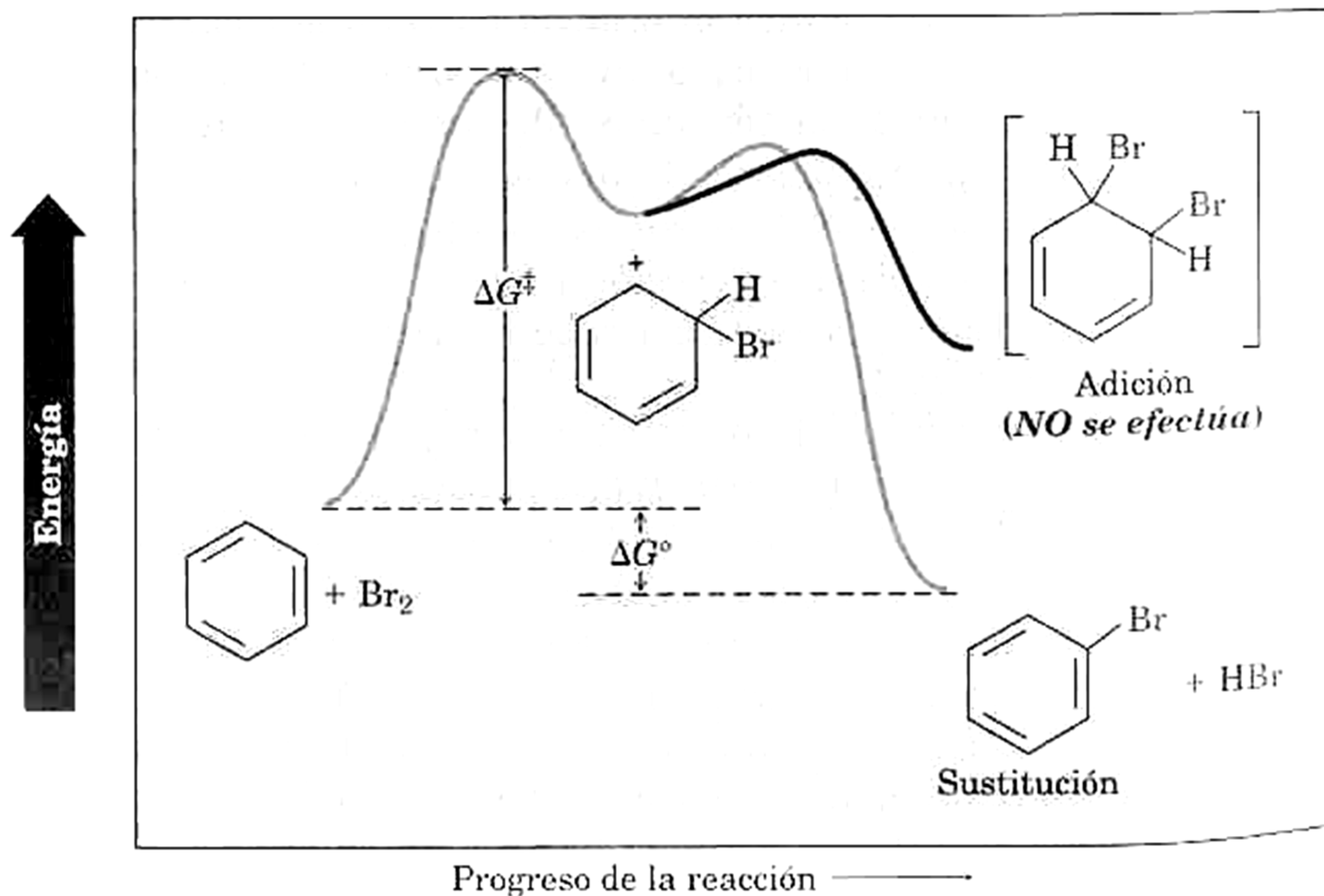
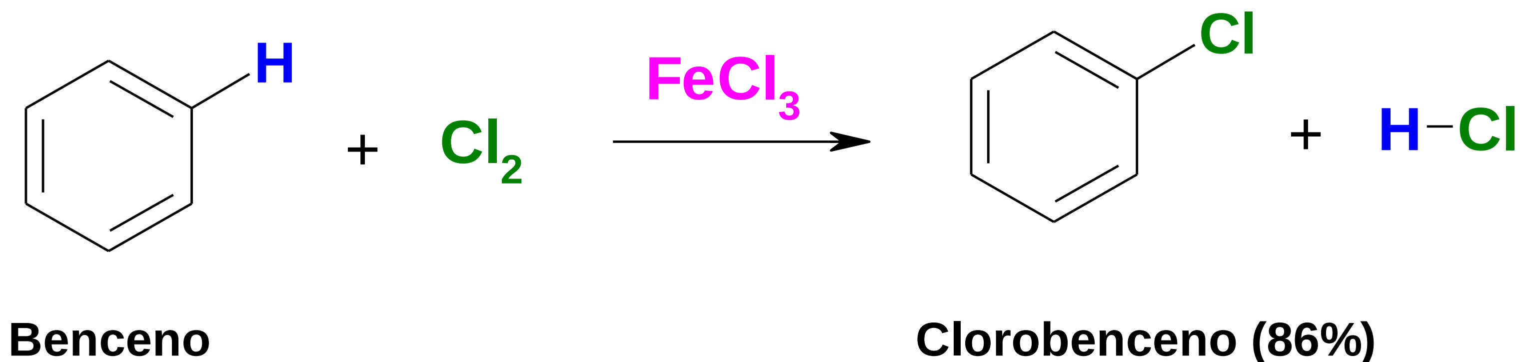


Diagrama de Energía de Bromación:
(Y sus alternativas de producto)



Cloración:

Reacción general:

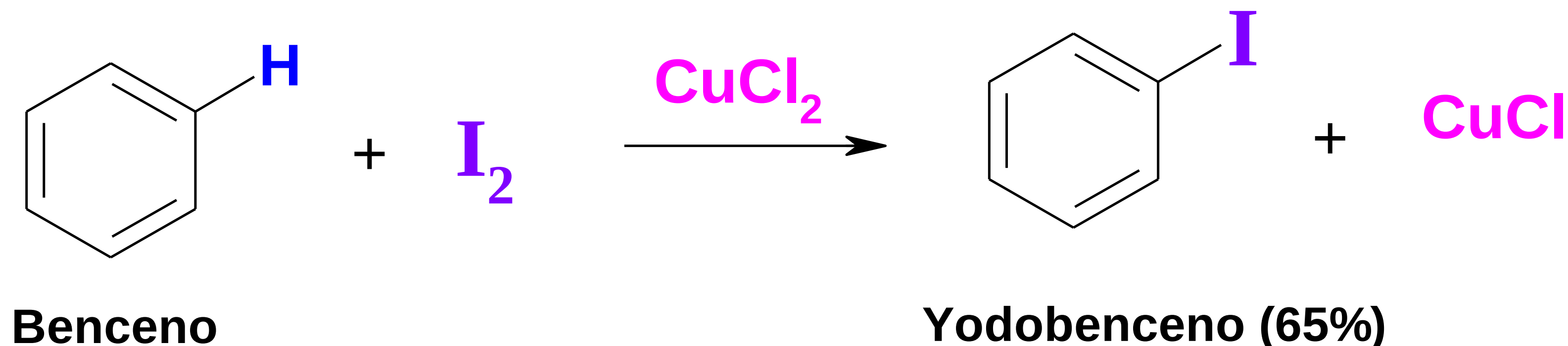


¿Para que sirve el $FeCl_3$?

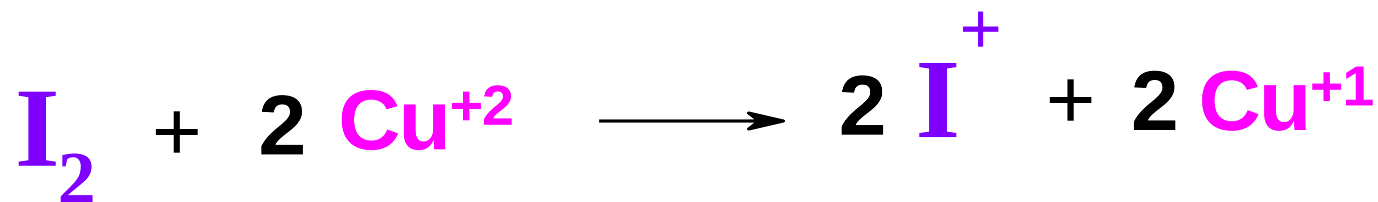
¿Cuál será el mecanismo?

Yodación:

Reacción General:



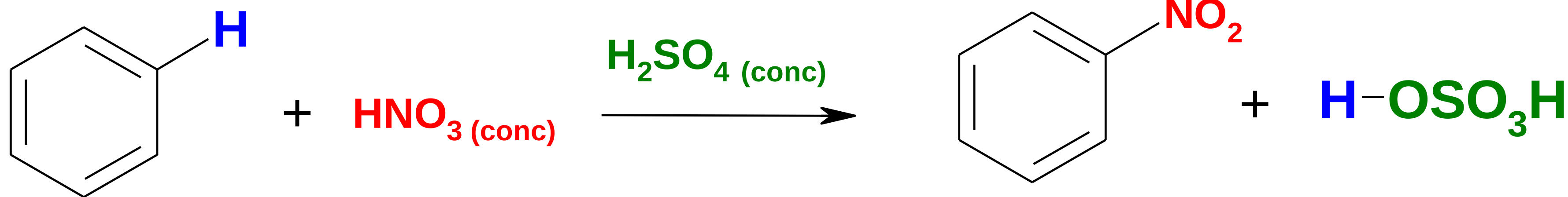
Formación del electrófilo:



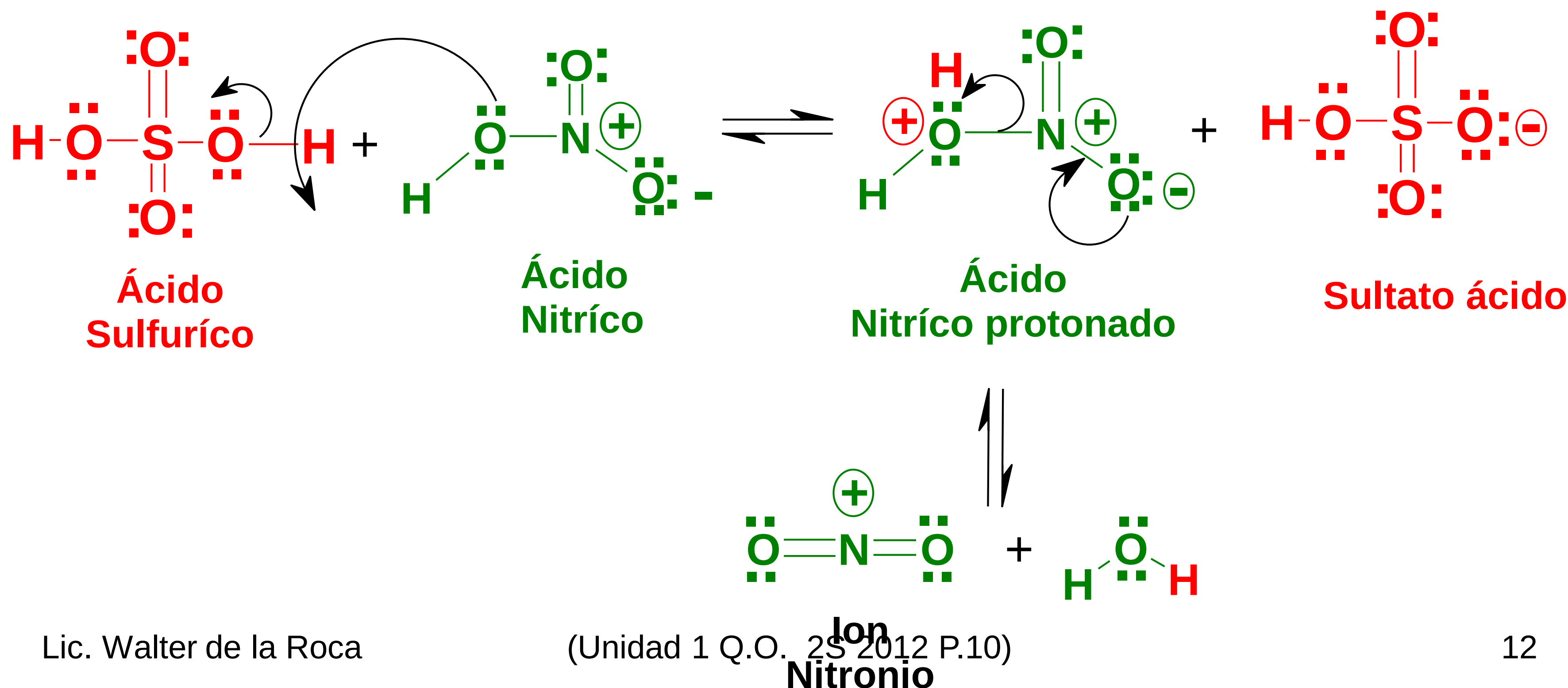
¿Cuál será el mecanismo de la reacción?

Nitración:

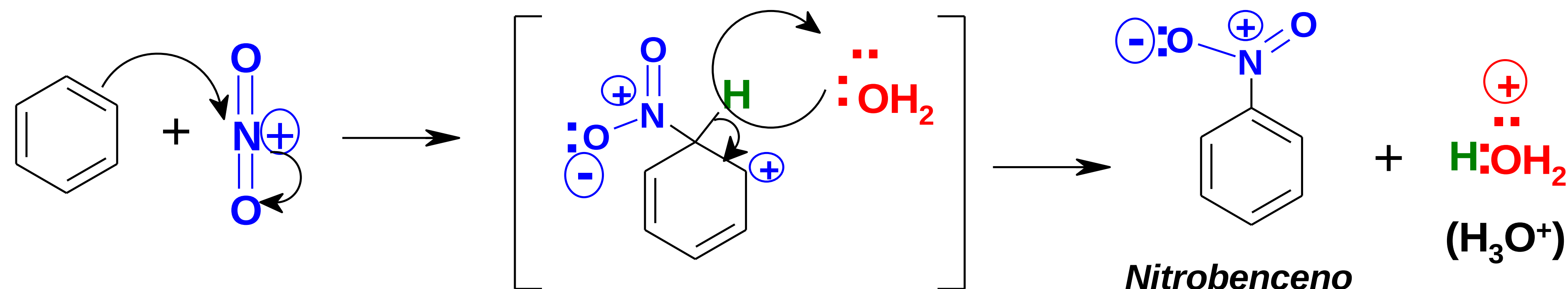
Reacción General:



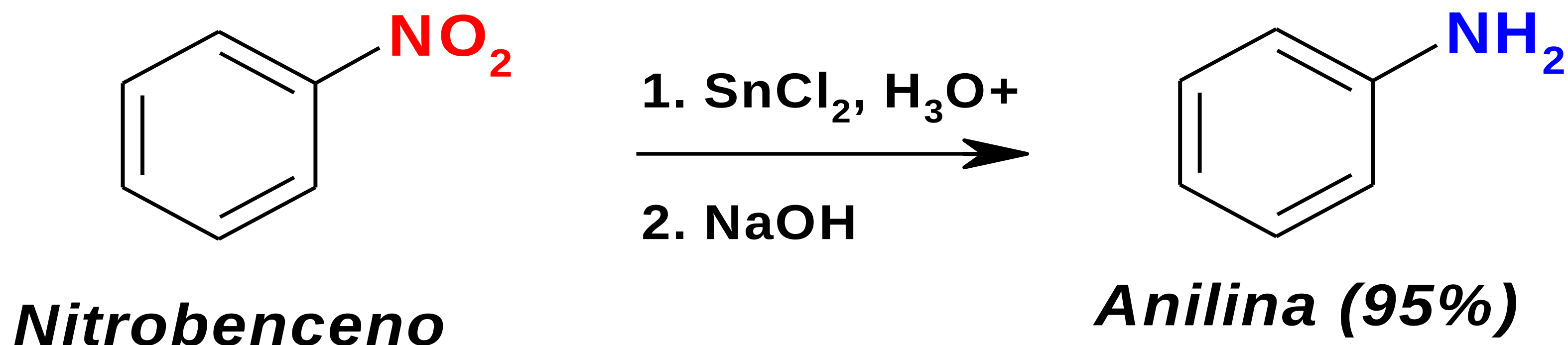
Formación del electrófilo (Ion nitronio):



Mecanismo:



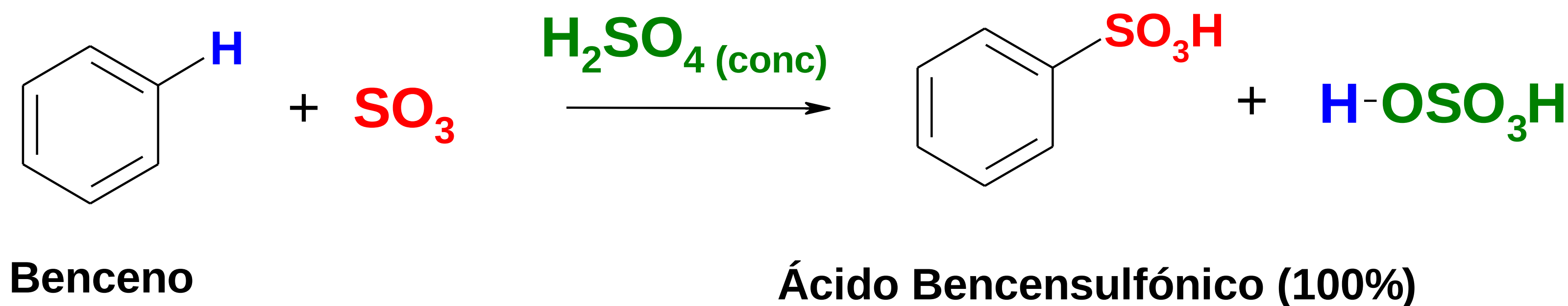
Reacción muy utilizada de los compuestos nitro:



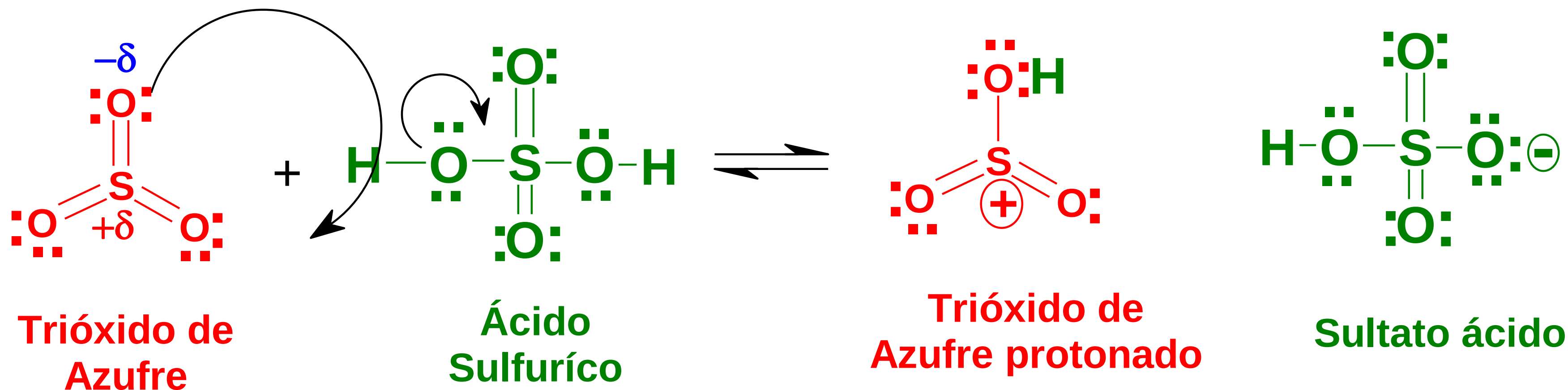
- Reducción del grupo nitro al grupo amino es fácil y rápida.
- Los dos grupos son contrarios en actividad al anillo aromático.

Sulfonación:

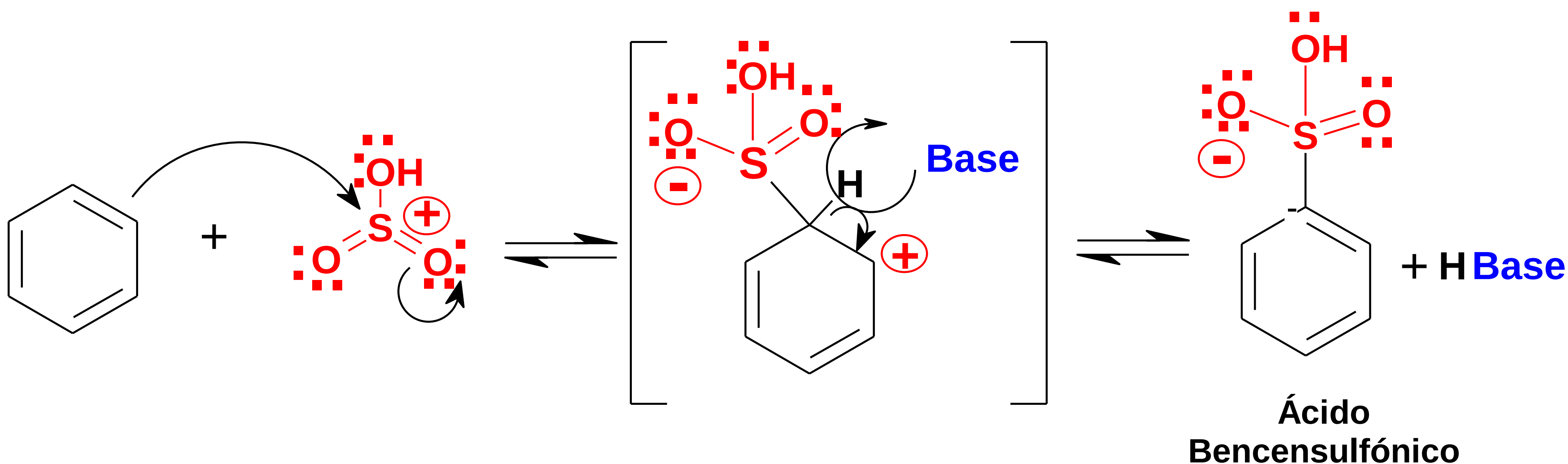
Reacción General:



Formación del electrófilo:



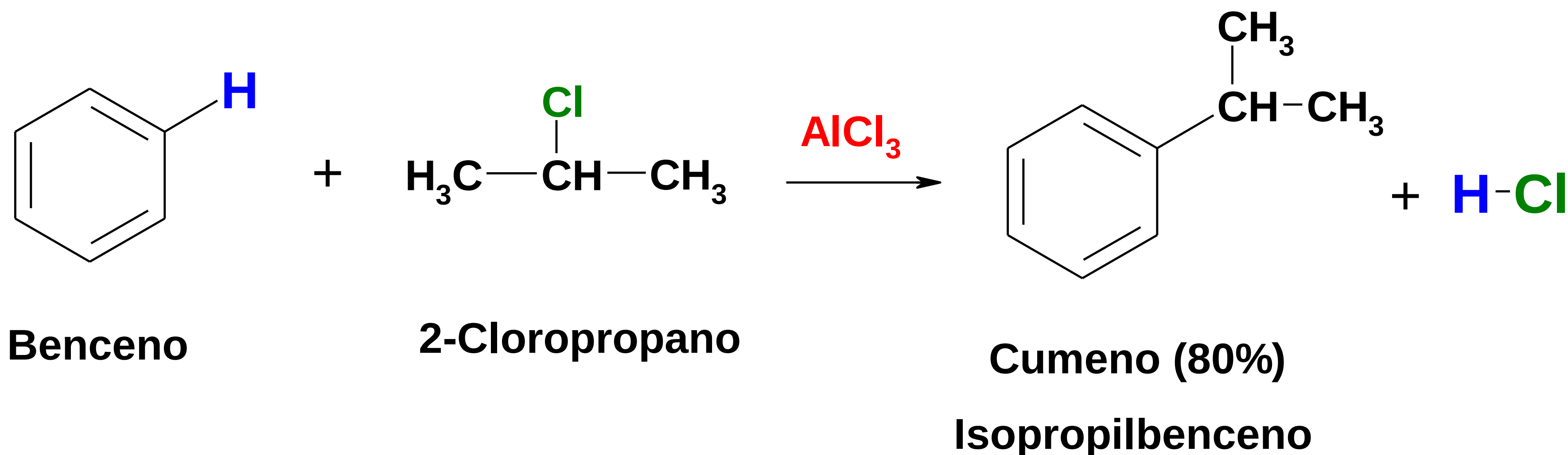
Mecanismo:



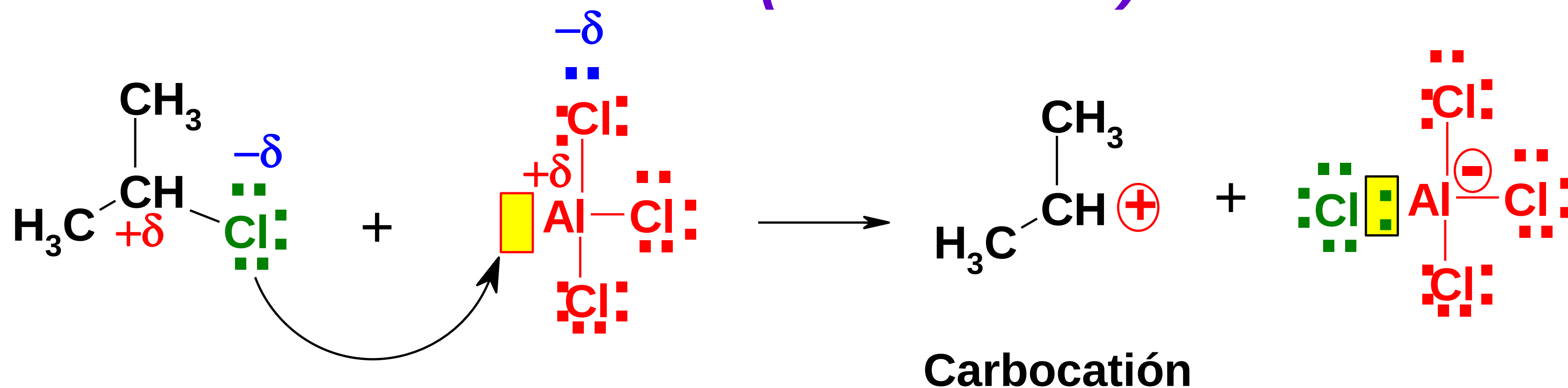
- La base puede ser sulfato ácido HSO_4^{-1} producido en la generación del electrófilo
- El producto tiene propiedades ácidas.
- Compuesto muy utilizado en síntesis química.

Alquilación Frieldel-Crafts:

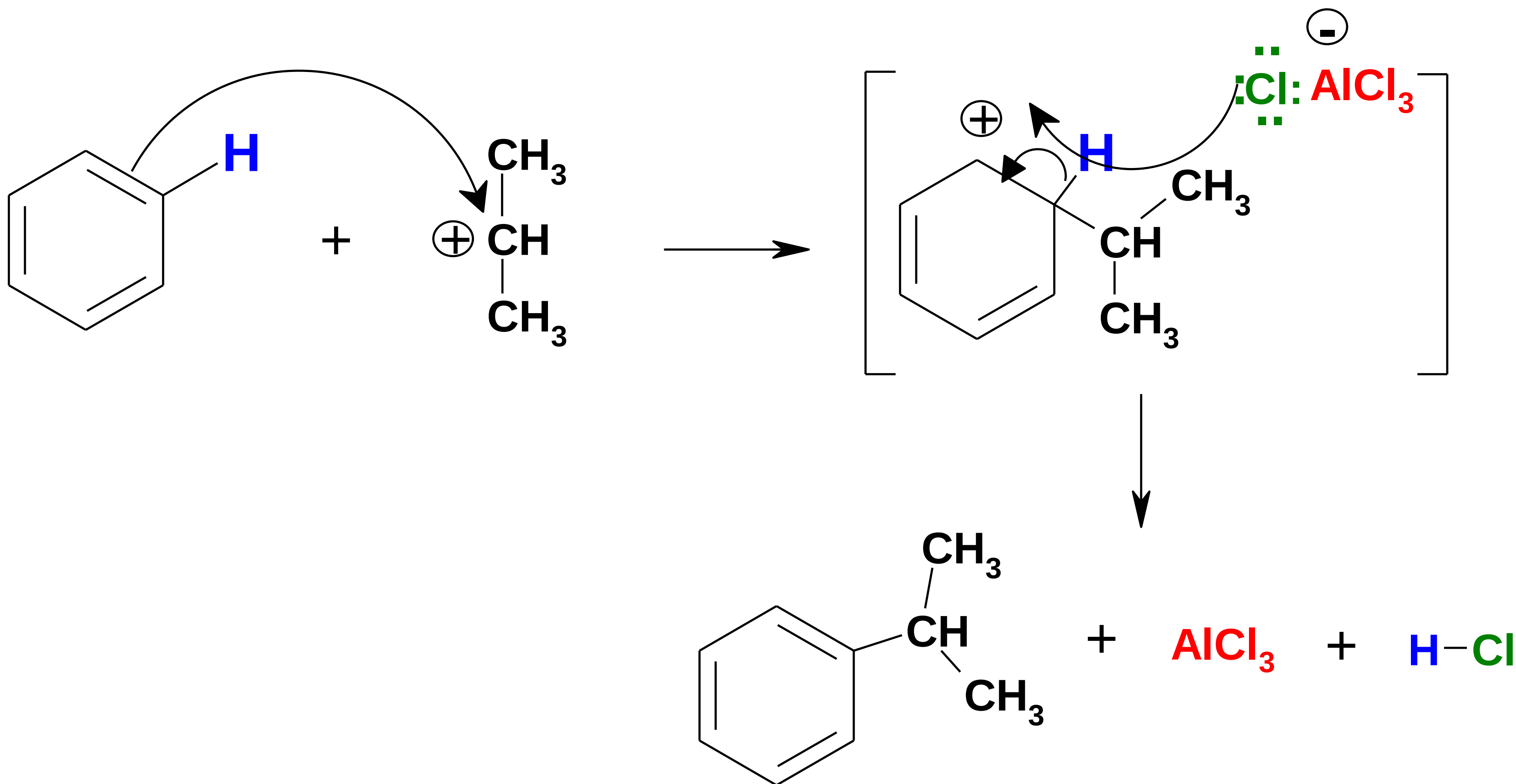
Reacción General:



Formación del electrófilo (carbocatión):

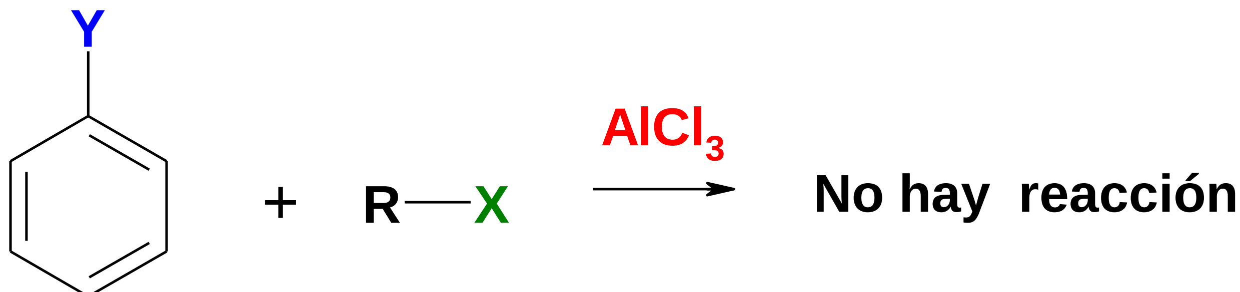


Mecanismo:



Limitaciones de Alquilación:

Primera: (Aromáticos desactivados)

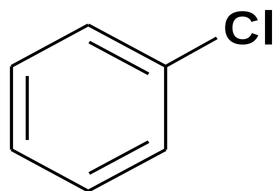


No hay reacción

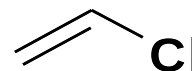
Cuando "Y" es igual:

$-\overset{+}{N}R_3$, $-NO_2$, -CN, $-SO_3H$, -CHO, $-COCH_3$, -COOH , $-COOCH_3$

Segunda: (Halogenuros estabilizados)



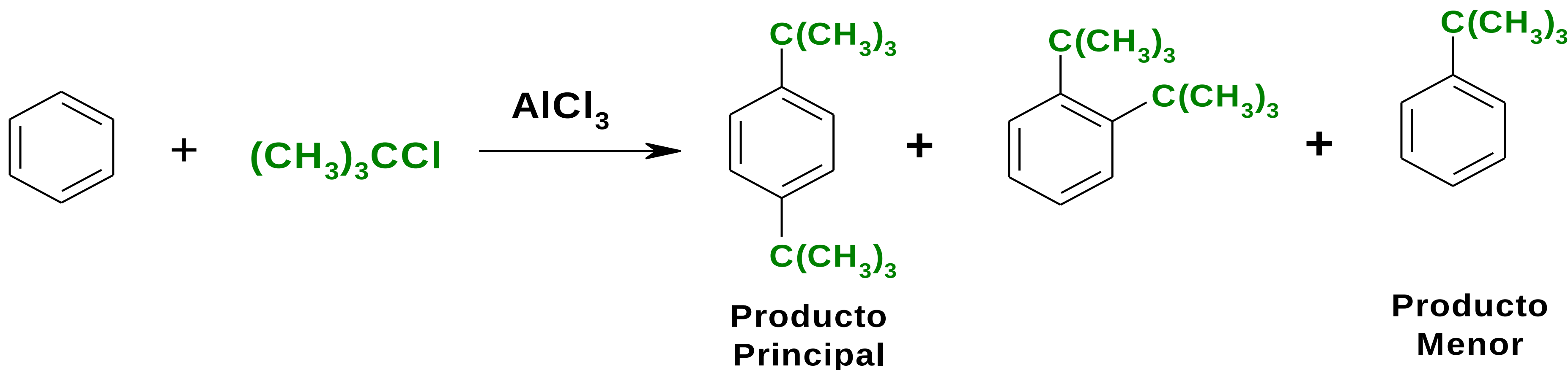
Halogenuro de arilo



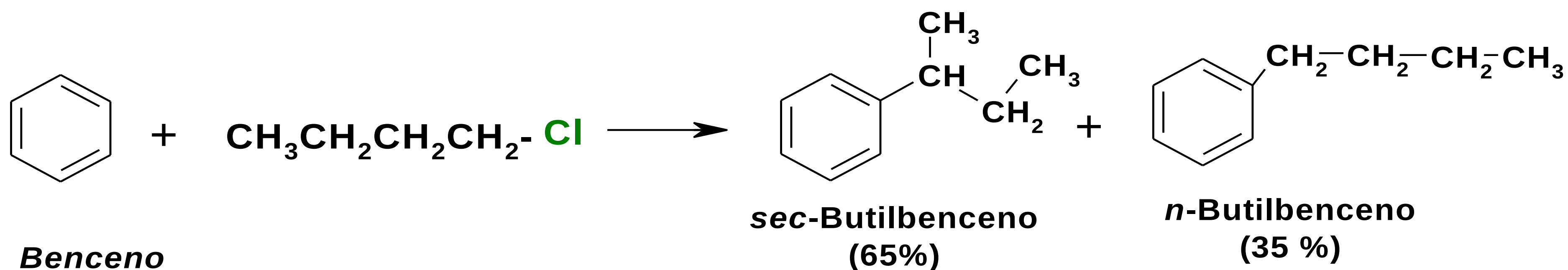
Halogenuro vinílico

NO hay reacción

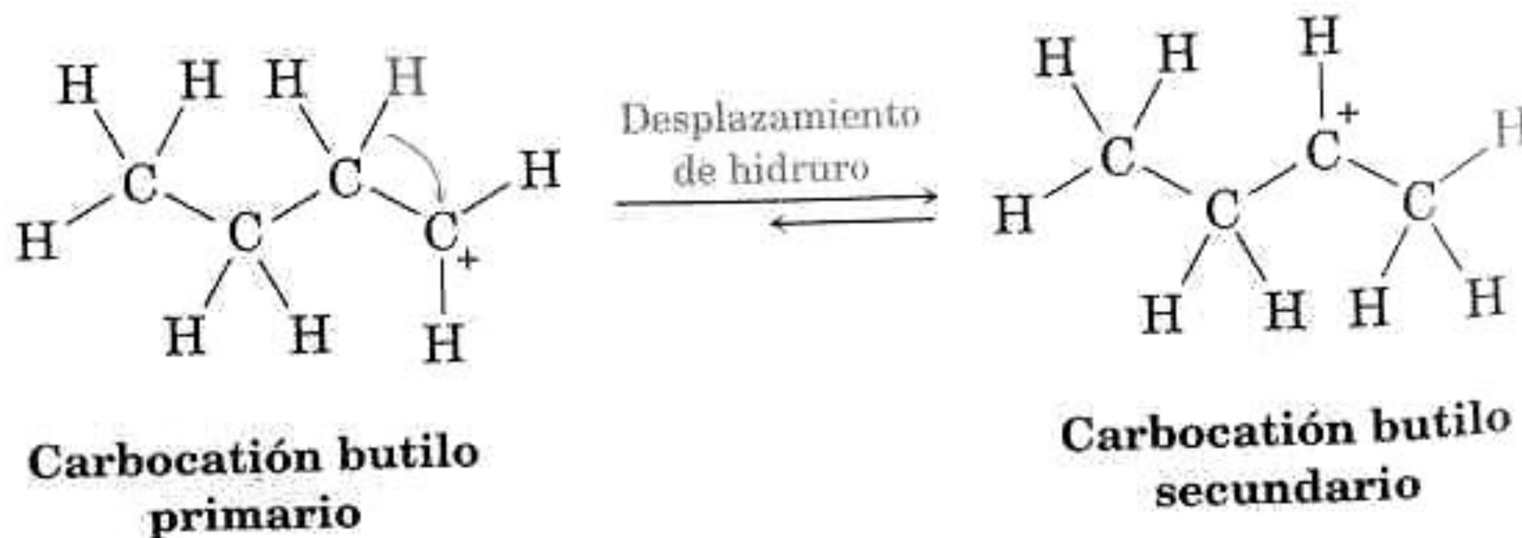
Tercera: (Se produce Polialquilaciones al anillo)



Cuarta: (Se puede producir transposiciones)

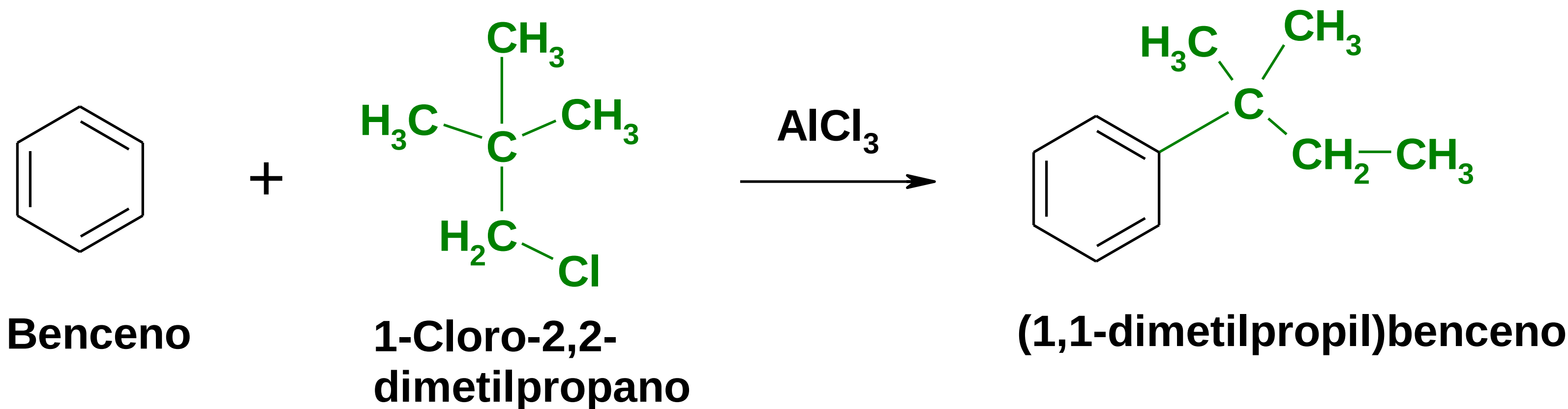


Transposición:

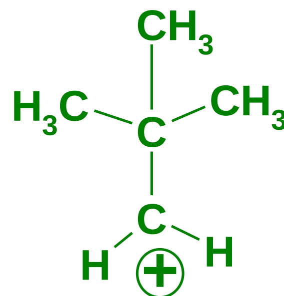


Transposición de un Hidruro ($H:^-$)

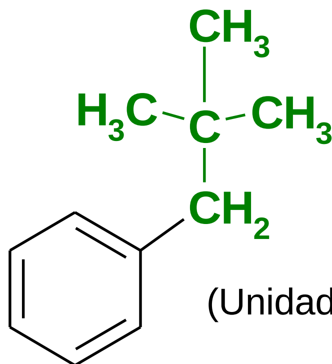
Otro ejemplo de transposición:



¿Cuál sería el intermediario si la reacción se realiza por una S_N1?

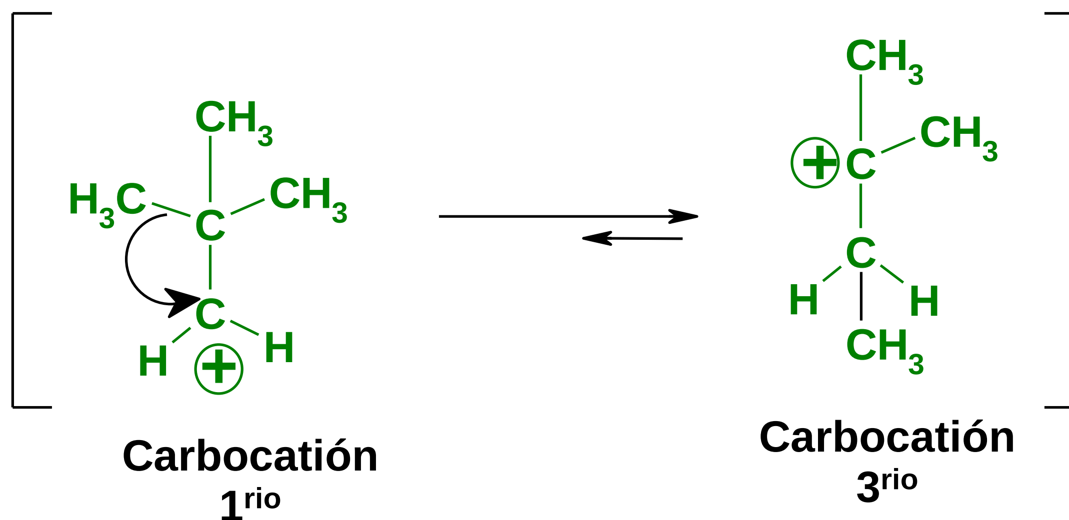


¿Qué producto obtendríamos con el anterior carbocatión intermediario?



¿Por qué no se da este producto?

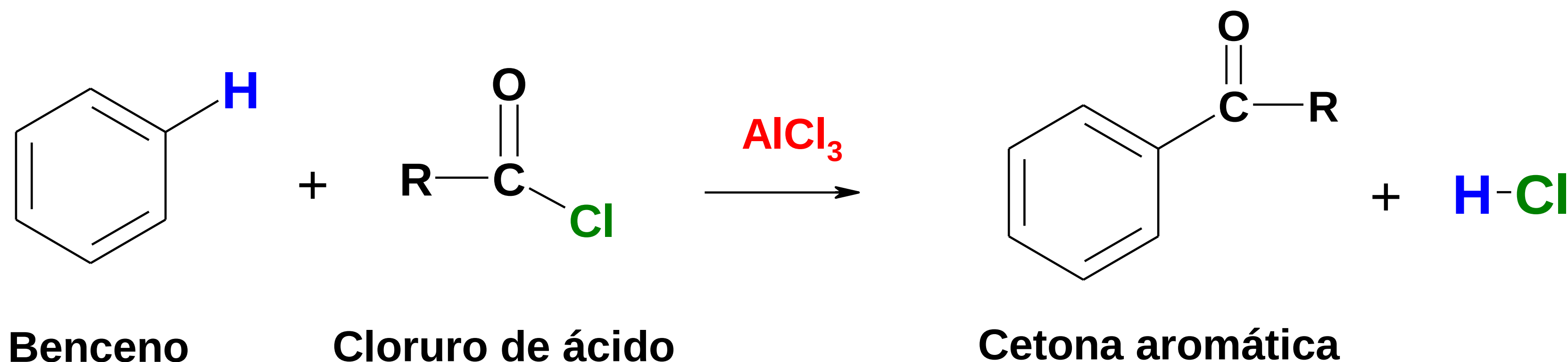
Por transposición de un metilo



¿Por qué el equilibrio esta desplazado hacia el carbocatión 3rio?

Acilación de Frieldel-Crafts

Reacción General:

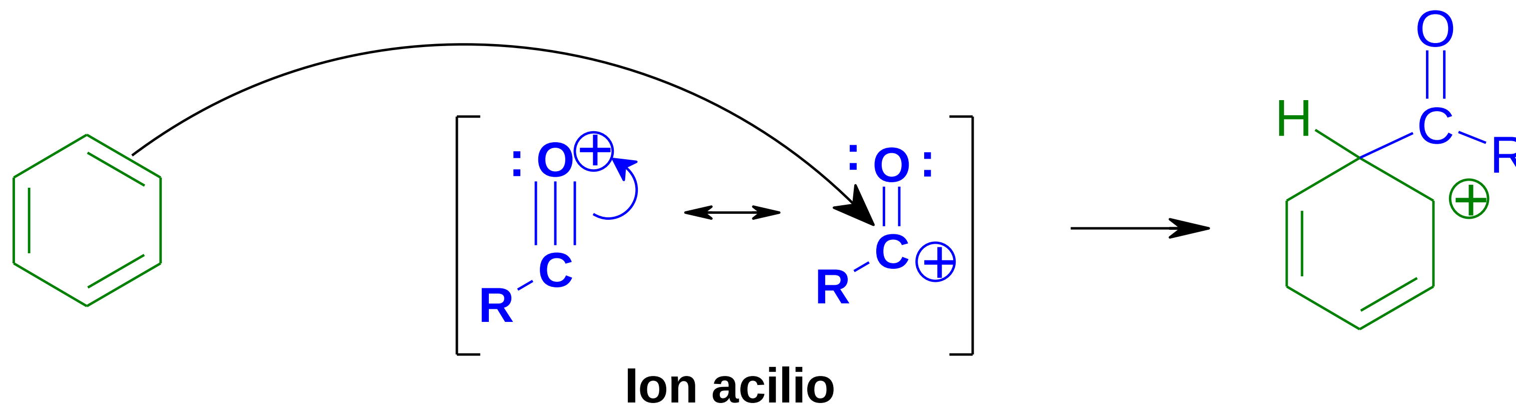


Formación del electrofílico (grupo acilio) :

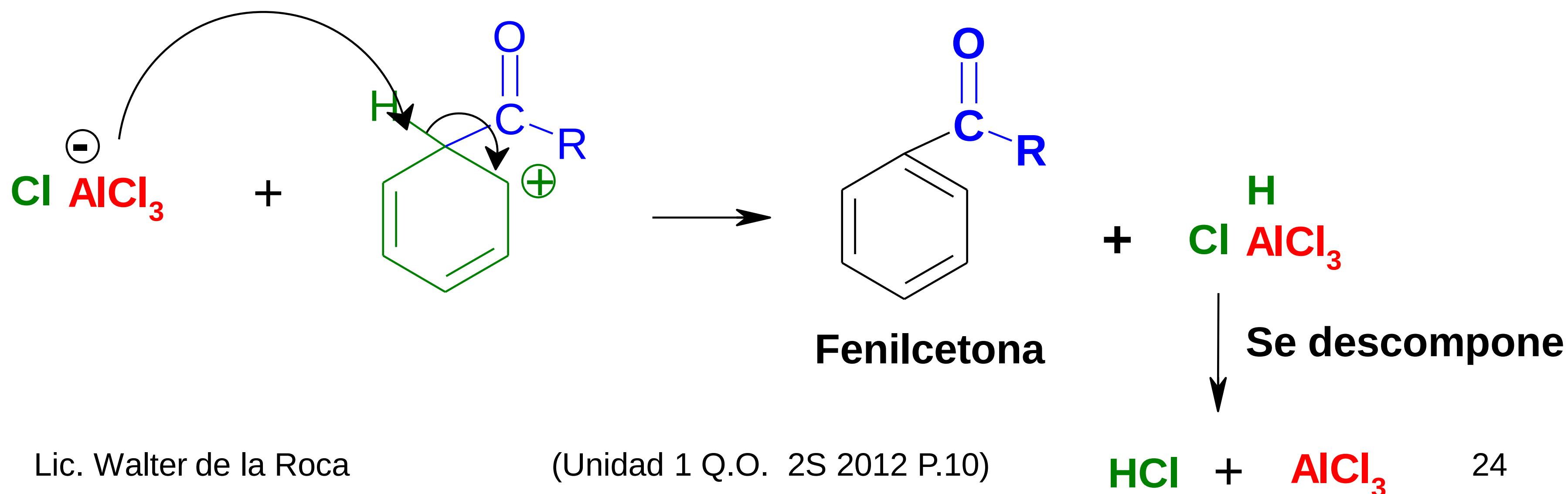


Mecanismo:

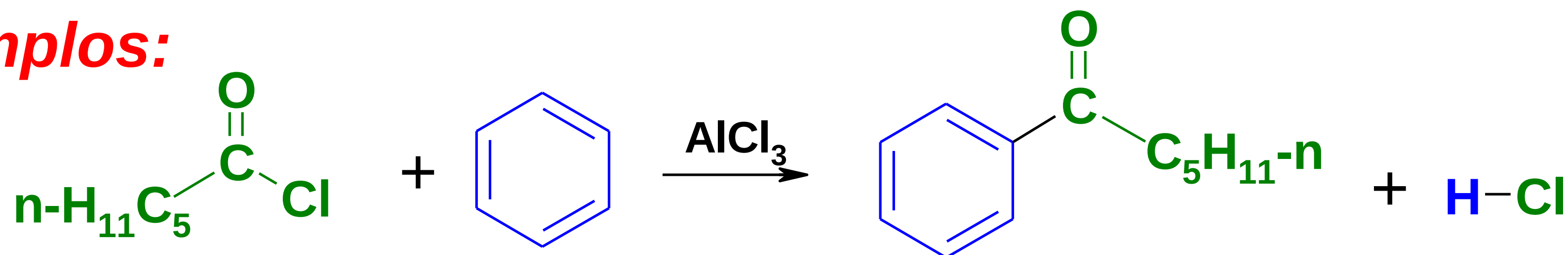
Primera Etapa (ataque del aromático al electrofílico)



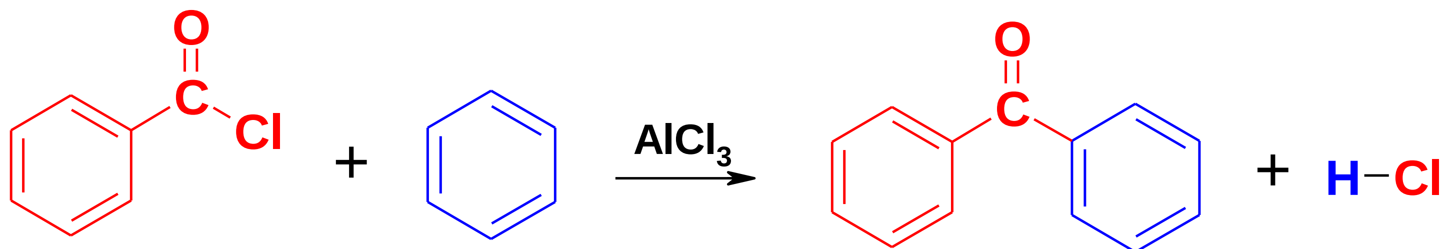
Segunda Etapa: (Eliminación de protón y regeneración de la aromaticidad)



Ejemplos:

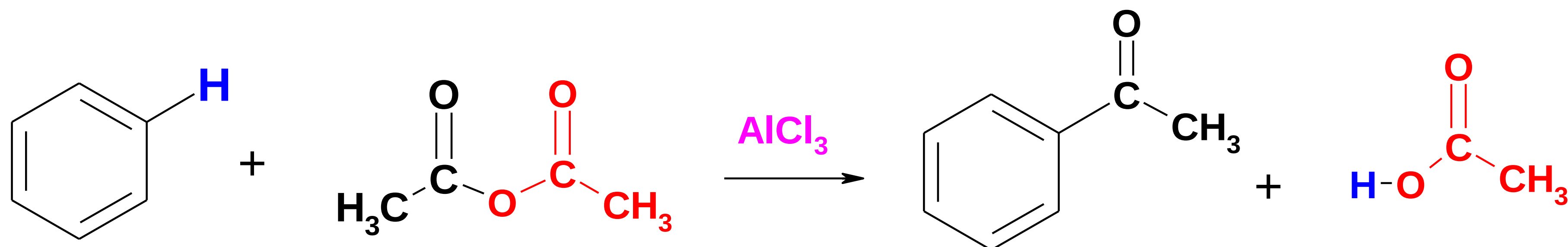


Cloruro de ácido **Fenil-n-pentilcetona**



Cloruro de ácido **Benzofenona ó Difenilcetona**

Otra forma de acilar un anillo aromático



Benceno **Anhídrido Acético** **Acetofenona (80%)**